

#### (54) ACRYLIC PLASTISOL COMPOSITION

##### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic plastisol composition which is capable of responding to various methods of processing and of attaining desired properties after heating and solidifying.

SOLUTION: In this acrylic plastisol composition, an acrylic resin fine particle of a core-shell structure and that of a single structure which scarcely possesses a factor contributing to a viscosity rise are used jointly. In the particle of the core-shell structure, a core part consisting of a resin composition which has a high solubility in a plasticizer of a phthalic acid ester type and causes a rapid viscosity rise in spite of its suppression of bleeding out is covered with a shell part consisting of a resin composition which has a low solubility in the plasticizer of the phthalic acid ester type and causes little viscosity rise. An excellent viscosity regulation effect is exhibited when the plastisol is prepared using the plasticizer of the phthalic acid ester type.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322341

(P2002-322341A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06	4 J 0 0 2
C 0 8 F 265/06		C 0 8 F 265/06	4 J 0 2 6
C 0 8 K 5/12		C 0 8 K 5/12	
C 0 8 L 33/10		C 0 8 L 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-383370 (P2001-383370)

(22) 出願日 平成13年12月17日 (2001.12.17)

(31) 優先権主張番号 特願2001-47775 (P2001-47775)

(32) 優先日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 鈴木 卓郎

栃木県足利市八幡町1-21-6 マンション

サンエイド706

Fターム (参考) 4J002 BC04X BC06X BN12W EF116

FD026

4J026 AA45 BA26 BA27 DA03 DA04

DB03 DB04 FA07 GA07

(54) 【発明の名称】 アクリル系プラスチック組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、種々の加工法にも対応でき、加熱固化後に所望の物性が得られるアクリル系プラスチック組成物を提供するものである。

【解決手段】 本発明のアクリル系プラスチック組成物は、ブリードアウトを抑制するものの急激な粘度上昇の要因となるフタル酸エステル系可塑剤への溶解性の大きい樹脂組成からなるコア部を、粘度上昇の要因のほとんどないフタル酸エステル系可塑剤への溶解性の小さい樹脂組成の樹脂のシェル部で被覆したアクリル系樹脂微粒子と、粘度上昇の要因のほとんどない単一構造のアクリル系樹脂微粒子とを併用することによって、フタル酸エステル系可塑剤を用いてプラスチックとした際に優れた粘度調整効果を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともアクリル系樹脂微粒子とフタル酸エステル系可塑剤とを含み、アクリル系樹脂微粒子が、コア・シェル構造の微粒子と単一構造の微粒子とからなり、コア・シェル構造の微粒子のコア部が、エチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレートから選ばれるモノマー単位を50重量%以上含有した樹脂にて構成され、シェル部が、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれるモノマー単位を50重量%以上含有した樹脂にて構成され、単一構造の微粒子が、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれるモノマー単位を80重量%以上含有したものであることを特徴とするアクリル系プラスチック組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナイフコーティング法、ロータリースクリーン印刷法、スラッシュモールディング等の種々の加工法に対応したアクリル系プラスチック組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術】エマルジョン重合されたポリ塩化ビニル系樹脂用い、可塑剤を配合したポリ塩化ビニル系プラスチックは、さまざまな用途に使用されている。しかしながら、燃焼時の塩素系ガスの発生等の問題でポリ塩化ビニル系樹脂の代替として、可塑剤を配合することによりプラスチックとすることができ、アクリル系樹脂を使用したアクリル系プラスチックの開発が行われるようになった。

【0003】このようにアクリル系プラスチックは、主として、アクリル系樹脂と可塑剤とを配合してなるものであるが、アクリル系樹脂の樹脂組成が可塑剤への溶解性の異なるものとする、得られたプラスチックは、急速な粘度上昇を起こしてしまい極めて貯蔵安定性の悪いものとなる。反対に樹脂組成が可塑剤への溶解性の異なるものとする、粘度上昇を防ぐことができるものの、加熱固化後に経時で可塑剤がブリードアウトしやすいといった問題がある。

【0004】特開平7-233299号公報には、上述の問題を解決するために、コア・シェル構造のアクリル系樹脂微粒子とジアルキルフタルレート系可塑剤とを用いたアクリルゾルであって、シェル部を前記可塑剤への溶解性の異なるものとして急激な粘度上昇を防ぎ、コア部を前記可塑剤への溶解性の異なる樹脂組成のものとして、加熱固化後のブリードアウトを防ぐことが記載されている。

【0005】しかしながら、アクリルゾルを用いる加工法は、平面へのコーティング、3次元形状のモールド内

へのコーティング等のための手段として種々あり、例えばナイフコーティング法、ロータリースクリーン印刷法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、ローテーションモールディング法、スラッシュモールディング等の各種加工法がある。

【0006】特開平7-233299号公報によって得られるアクリルゾルで、それぞれの加工法に対応しようとする、樹脂微粒子の重合において樹脂組成を変更するか、又は可塑剤の種類や数量の変更、減粘剤、増粘剤、充填剤の添加が必要である。しかし、微粒子の樹脂組成を変更して対応しようとする多くの商品を管理しなければならない問題が発生し、また可塑剤の種類や数量の変更、減粘剤、増粘剤、充填剤を添加して対応しようとする加熱固化物において所望の物性が得られない虞があるし、可塑剤を多くしてそれぞれの加工法に対応しようとする加熱固化物において硬度が柔らかくなり、またブリードアウトの問題も発生する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであって、種々の加工法にも対応でき、加熱固化後に所望の物性が得られるアクリル系プラスチック組成物を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のアクリル系樹脂プラスチック組成物は、少なくともアクリル系樹脂微粒子とフタル酸エステル系可塑剤とを含み、アクリル系樹脂微粒子が、コア・シェル構造の微粒子と単一構造の微粒子とからなり、コア・シェル構造の微粒子のコア部が、フタル酸エステル系可塑剤への溶解性の大きいエチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレートから選ばれるモノマー単位を、ブリードアウトを防ぐために50重量%以上含有した樹脂にて構成され、シェル部が、フタル酸エステル系可塑剤への溶解性の小さいメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれるモノマー単位を、急激な粘度上昇を防ぐために50重量%以上含有した樹脂にて構成され、単一構造の微粒子が、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれるモノマー単位を、プラスチック粘度調製のために80重量%以上含有したものであることを特徴とする。

【0009】コア・シェル構造の微粒子は、乳化重合あるいは懸濁重合によって得られるが、乳化重合によることが好ましい。乳化重合による場合、まずコア部を含むエマルジョンを作製し、引き続き前記コア部を被覆した形のシェル部を含むエマルジョンを作製した後、乾燥させて得られるものである。コア・シェル構造の微粒子のコア部とシェル部の重量比率は、ブリードアウトを防ぐ意味からコア部を25重量%以上とすることが好まし

く、粘度上昇を抑える意味からシェル部を30重量%以上とすることが好ましい。このようなアクリル系樹脂樹脂微粒子は、市販されているものを使用してもよく、三菱レイヨン社製ダイアナルLP-3102がある。また、単一構造の微粒子も、乳化重合あるいは懸濁重合によって得られるが、乳化重合によることが好ましく、また、特にその粒子径が重要であり、平均粒子径が0.8～50 $\mu$ mのものが好ましく、この中でも1～20 $\mu$ mのものが特に好適に使用される。粒子径が50 $\mu$ m超であると、加熱固化物になった時に異物状になる虞があり、0.8 $\mu$ m未満であるとプラスチック時の混合攪拌が難しくなる。

【0010】上述のこれらの微粒子には、他のモノマーを共重合させたものであっても良い。他のモノマーとしては、N-オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、 $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0011】アクリル系樹脂微粒子（コア・シェル構造の微粒子及び単一構造の微粒子）中の単一構造の微粒子の重量比率は、単一構造の微粒子による粘度調整効果の大きい範囲である、5重量%～30重量%とすることが好ましい。

【0012】フタル酸エステル系可塑剤は、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニルが好適に使用される。また、その他の可塑剤を2次可塑剤として最大10重量%程度であれば併用使用することも可能である。

【0013】可塑剤の配合量は加熱固化後の所望の硬度等の物性、塗工適性等の加工性を考慮して適宜選定されるものであり特に限定されるものではないが、アクリル系樹脂微粒子100重量部に対して40～200重量部、好ましくは50～90重量部の範囲である。40重量部未満では、プラスチックの粘度が高くなってしまい全ての加工法で塗工が困難になり、200重量部超では加熱固化後にブリードアウトが発生することがある。

【0014】アクリル系樹脂微粒子、フタル酸エステル系可塑剤を十分に混合攪拌して均一なプラスチックに調整する装置としては、その粘度特性などからディゾルバーミキサー、ホモミキサーなどの攪拌機が好適に使用される。

【0015】また、アクリル系プラスチックは、塩化ビニル系プラスチックに比較して熱安定性や耐候性が良好であるが、必要ならば耐候安定剤、耐光安定剤等を添加しても良い。さらに、必要に応じて、充填材、着色のための顔料等を添加しても良い。

【0016】得られたアクリル系プラスチックは、種々の加工法によって塗工され加熱されることによって固化される。加熱に関しては、樹脂の種類、可塑剤の配合量、塗工量により変化するが、一般的にオープン加熱の場合は110℃～150℃程度の温度で1分～5分間程度が好ましい。

【0017】

【実験例】以下に具体的な実験例を挙げ、本発明のアクリル系樹脂プラスチック組成物に関して詳細に説明するが、本願発明は以下に挙げる例に限定されるものではない。

（アクリル系樹脂プラスチックの調製）表1に示す薬品を計量混合し、プロベラミキサーで十分攪拌し実験例1～10のプラスチックを調製した。なお、配合量は重量部で表した。

【表1】

薬品・実験例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
アクリル系樹脂微粒子A	100	90	80	90	100	90	80	90		
アクリル系樹脂微粒子B				10				10	100	
アクリル系樹脂微粒子C		10	20			10	20			100
フタル酸ジ-n-オクチル	70	70	70	70					70	70
フタル酸ジイソノニル					70	70	70	70		
粘度 $\eta_0$	80	30	20	45	68	20	17	40	50	50
$\eta_1$	87	35	23	47	76	25	20	44	57	54
$\eta_7$	93	42	28	63	80	27	23	62	62	67
ブリードアウト	O	O	O	A	O	O	O	A	X	X

【0018】アクリル系樹脂微粒子A：コア・シェル構造アクリル重合体（コア部＝ノルマルブチルメタクリレート単独重合体、シェル部＝メチルメタクリレート／メタクリル酸のモノマー単位重量比が99／1の共重合体、コア部／シェル部の重量比＝30／70、）、平均分子量＝約70万

アクリル系樹脂微粒子B：メタクリル酸／メチルメタクリレートのモノマー単位重量比が95／5の共重合体、平均分子量＝約200万

アクリル系樹脂微粒子C：メチルメタクリレート単独重合体、平均分子量＝300万

可塑剤A：フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）

可塑剤B：フタル酸ジイソノニル（DINP）

【0019】（性能評価）実験例1～10について、配合調製したアクリル系プラスチックの粘度をBM型回転式粘度計（東京計器社製）を用いローター回転速度4rpmにて調製直後、調製後1日保存後、調製後7日保存後にそれぞれ測定した。そして、例えば調製直後の粘度（Pa・s）測定値を $\eta_0$ に記すようにして、また例えば調製後7日保存後の粘度（Pa・s）測定値を $\eta_7$ に記すようにして、その粘度測定結果を表1に示す。

【0020】また、実験例1～10について、配合調製したアクリル系プラスチゾルをプラスチックフィルム上に、ナイフコーターにて0.1mmの厚さでコーティングした後、150℃オーブンで2分間加熱してプラスチゾル固化物積層シートを得た。得られたプラスチゾル固化物積層シートを常温にて7日間保管した後、プラスチゾル固化物表面のブリードアウトを触感にて評価した。

○：ブリードアウトなし

△：表面に僅かにブリードアウト有り

×：激しくブリードアウト有り

【0021】実験例1に対して実験例2、3、4に示され、また実験例5に対して実験例6、7、8に示されたように、フタル酸系エステル可塑剤を用いた場合において、アクリル系樹脂微粒子として上述のコア・シェル構造の微粒子と上述の単一構造の微粒子を用いたものは、（コア・シェル構造の微粒子）と（単一構造の微粒子）の比率を変化させるだけで粘度調整が可能であり、種々の加工法に対応できるプラスチゾルであった。

【0022】また、実験例4、実験例8に使用した単一構造の微粒子は（アクリル系樹脂微粒子B）は、メチルメタクリレートモノマー単位が80%未満であるため僅かにブリードアウトが発生した。

【0023】

【発明の効果】本発明のアクリル系プラスチゾル組成物は、ブリードアウトを抑制するものの急激な粘度上昇の要因となるフタル酸エステル系可塑剤への溶解性の大きい樹脂組成からなるコア部を、粘度上昇の要因のほとんどないフタル酸エステル系可塑剤への溶解性の小さい樹脂組成の樹脂のシェル部で被覆したアクリル系樹脂微粒子と、粘度上昇の要因のほとんどない単一構造のアクリル系樹脂微粒子とを併用することによって、フタル酸エステル系可塑剤を用いてプラスチゾルとした際に優れた粘度調整効果を有し種々の加工法に対応できる。また、加熱固化後の物性についても、ブリードアウトがほとんどなく、可塑剤の増加減に見られるような物性の変化もなく、所望の物性が得られやすいものである。